

013502761

WPI Acc No: 2000-674702/ 200066

New perfluoroalkyl(alkoxysilyl) compounds having both hydrophilic and hydrophobic moieties, is useful as surface treating agent e.g. of glass

Patent Assignee: DAIKIN KOGYO KK (DAIK )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000169483	A	20000620	JP 98343221	A	19981202	200066 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98343221 A 19981202

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000169483	A	16	C07F-007/18	

Abstract (Basic): JP 2000169483 A

NOVELTY - Novel polyfluoro(propoxy(halo or alkoxy)silane compound(s) containing a water-soluble hetero group.

DETAILED DESCRIPTION - New compounds of formula (I).

Rf-CH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiRnX(3-n))-CH<sub>2</sub>-A (I).

Rf=1-16C polyfluoroalkyl or 2-16C poly fluoroalkenyl;

R=1-3C alkyl;

X=halo or alkoxy;

A=water-soluble group containing heteroatom;

n=0-2.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for preparation of compounds of formula (I).

USE - As a surface treating agent for glass, metal, stone, metal oxides and wood.

ADVANTAGE - Compound(s) (I) have excellent stain preventing effect.

pp; 16 DwgNo 0/12

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-169483

(P2000-169483A)

(43)公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 07 F 7/18		C 07 F 7/18	U 4 G 0 0 4
C 07 D 295/08		C 07 D 295/08	Z 4 H 0 2 0
C 09 K 3/00		C 09 K 3/00	R 4 H 0 4 9
3/18	1 0 4	3/18	1 0 4
// B 01 J 2/30		B 01 J 2/30	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全16頁)			

(21)出願番号 特願平10-343221

(22)出願日 平成10年12月2日(1998.12.2)

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 好野 則夫

東京都新宿区神楽坂1-3 東京理科大学  
内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外10名)

Fターム(参考) 4C004 PA02

4H020 AA03 AB02 BA36

4H049 VN01 VP01 VQ59 VQ64 VR20

VR30 VS09 VT41 VT42 VT43

VT44 VT45 VT49 VW02

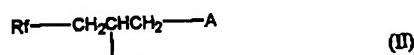
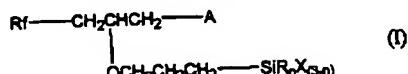
(54)【発明の名称】親水・疎水の両基を有する表面処理剤

(57)【要約】

【課題】優れた防汚効果を持つ化合物を提供する。

【解決手段】一般式(I)または(II)の化合物。

【化1】

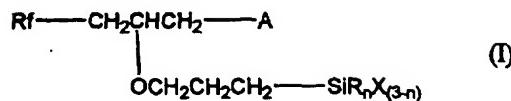


[式中、Rfは炭素数1～16のポリフルオロアルキル基または炭素数2～16のポリフルオロアルケニル基を示す。Rは炭素数1～3のアルキル基を示す。Xはハロゲン原子またはアルコキシ基を示す。Aは、ヘテロ原子含有水溶性基を示す。nは0、1または2を示す。]で表される化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (I)

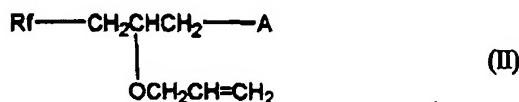
【化 1】



〔式中、Rfは炭素数1～16のポリフルオロアルキル基または炭素数2～16のポリフルオロアルケニル基を示す。Rは炭素数1～3のアルキル基を示す。Xはハログン原子またはアルコキシ基を示す。Aは、ヘテロ原子含有水溶性基を示す。nは0、1または2を示す。〕で表される化合物。

【請求項 2】 下記式 (II)

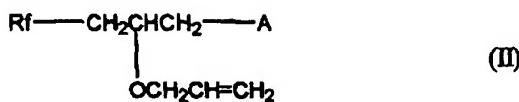
【化 2】



〔式中、Rfは炭素数1～16のポリフルオロアルキル基または炭素数2～16のポリフルオロアルケニル基を示す。Aは、ヘテロ原子含有水溶性基を示す。〕で表される化合物。

【請求項 3】 一般式 (II)

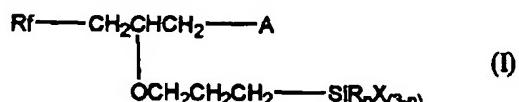
【化 3】



〔式中、Rfは炭素数1～16のポリフルオロアルキル基または炭素数2～16のポリフルオロアルケニル基を示す。Aは、ヘテロ原子含有水溶性基を示す。〕で表される化合物とHSiR<sub>n</sub>X<sub>(3-n)</sub>を反応させる下記式

(1)

【化 4】



〔式中、Rfは前記に定義されたとおりである。Rは炭素数1～3のアルキル基を示す。Xはハログン原子またはアルコキシ基を示す。nは0、1または2を示す。〕で表される化合物の製造法。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の化合物で表面処理された基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、親水・疎水の両基を有する表面処理剤として有用な化合物、その製造中間体及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来のフッ素系シランカッピング剤で処理した物品は、撥水撥油性となるため、水に分散した油性汚れに対する防汚性が不十分であった。

【0003】 本発明は、優れた防汚効果を有する化合物を提供することを目的とする。

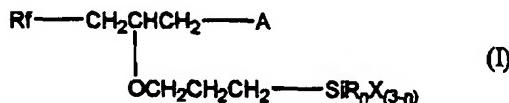
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、下記の項1～項4を提供するものである。

項1. 下記式 (I)

【0005】

【化 5】

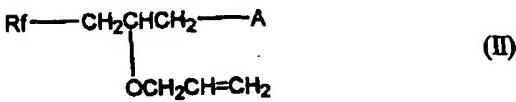


【0006】 〔式中、Rfは炭素数1～16のポリフルオロアルキル基または炭素数2～16のポリフルオロアルケニル基を示す。Rは炭素数1～3のアルキル基を示す。Xはハログン原子またはアルコキシ基を示す。Aは、ヘテロ原子含有水溶性基を示す。nは0、1または2を示す。〕で表される化合物。

項2. 下記式 (II)

【0007】

【化 6】

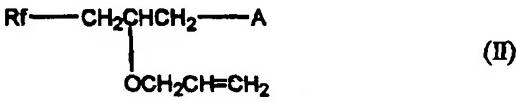


【0008】 〔式中、Rfは炭素数1～16のポリフルオロアルキル基または炭素数2～16のポリフルオロアルケニル基を示す。Aは、ヘテロ原子含有水溶性基を示す。〕で表される化合物。

項3. 一般式 (II)

【0009】

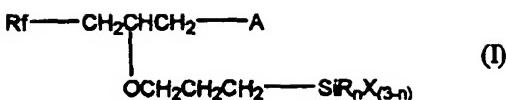
【化 7】



【0010】 〔式中、Rfは炭素数1～16のポリフルオロアルキル基または炭素数2～16のポリフルオロアルケニル基を示す。Aは、ヘテロ原子含有水溶性基を示す。〕で表される化合物とHSiR<sub>n</sub>X<sub>(3-n)</sub>を反応させる下記式 (1)

【0011】

【化 8】



【0012】〔式中、Rfは前記に定義されたとおりである。Rは炭素数1～3のアルキル基を示す。Xはハロゲン原子またはアルコキシ基を示す。nは0、1または2を示す。〕で表される化合物の製造法。

項4. 項1に記載の化合物で表面処理された基体。

【0013】

【発明の実施の形態】一般式(I)及び(II)の化合物において；Rfで表されるポリフルオロアルキル基としては、H(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>またはF(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>(n1は1～16の整数を示す)、ペルフルオロイソプロピル、ペルフルオロイソブチル、ペルフルオロ(2-エチルヘキシル)などの直鎖または分枝を有する炭素数1～16のポリフルオロアルキル基が挙げられる。

【0014】Rfで表されるポリフルオロアルケニル基

としては、H(CF<sub>2</sub>)<sub>n2-2</sub>CF=CFまたはF(CF<sub>2</sub>)<sub>n2-2</sub>CF=CF(n2は2～16の整数を示す)、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF=CFなどの直鎖または分枝を有する炭素数2～16のポリフルオロアルケニル基が挙げられる。

【0015】Rで表される炭素数1～3のアルキル基としては、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピルが挙げられる。

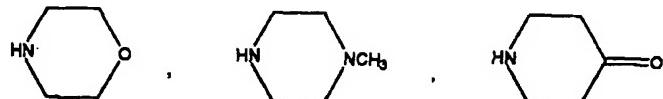
【0016】Xで表されるハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0017】Xで表されるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-ブロボキシ、イソブロボキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシなどの炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。

【0018】Aで表されるヘテロ原子含有水溶性基としては、

【0019】

【化9】



【0020】-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>R<sup>a</sup> (式中、pは1～100、好ましくは1～50、より好ましくは1～30、更に好ましくは1～10、特に1～5の整数を示す。R<sup>a</sup>は炭素数1～3のアルキル基を示す) が挙げられ、好ましくはモルホリノ基が挙げられる。

【0021】nは0、1、2、好ましくは0、1、より

好ましくは0である。

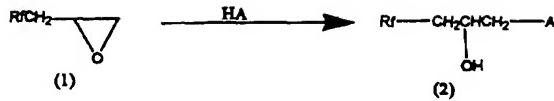
【0022】本発明の化合物は、例えば下記の反応工程式に従って製造できる。

<反応工程式>

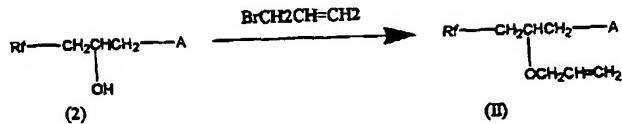
【0023】

【化10】

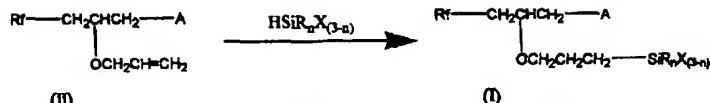
(1) 工程A



(2) 工程B



(3) 工程C



【0024】〔式中、 $\text{Rf}$ 、 $\text{R}$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{A}$ および $n$ は前記に定義されたとおりである。〕

工程A

エポキシ化合物（1）と $\text{H}-\text{A}$ で表される化合物を溶媒の存在下または非存在下に反応させて、化合物（2）を得る。反応は、エポキシ化合物（1）1モルに対し $\text{H}-\text{A}$ で表される化合物を1モル～過剰量使用し、0℃から100℃程度の温度下に1～24時間反応させることにより有利に進行する。溶媒を使用する場合には、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン系炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、THF、DMF、DMSOなどが使用できる。

工程B

化合物（2）を $\text{NaH}$ 、次いで $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ と反応させて、一般式（II）の化合物を得ることができる。反応は、化合物（2）1モルに対し、 $\text{NaH}$ を1～1.1モル程度、 $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を1～1.1モル程度使用し、室温から溶媒の還流する温度下に1～24時間反応させることにより有利に進行する。溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、THF、DMF、DMSOなどが使用できる。

工程C

一般式（II）の化合物を $\text{HSiR}_n\text{X}_{(3-n)}$ と反応させて、一般式（I）の化合物を得ることができる。反応は、化合物（II）1モルに対し、 $\text{HSiR}_n\text{X}_{(3-n)}$ を1～1.1モル程度使用し、室温から溶媒の還流する温度

下に1～24時間反応させることにより有利に進行する。

【0025】本発明の一般式（I）の化合物で表面処理される基体としては、ガラス、金属、石材、無機材料（ $\text{Tl}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zr}$ などの各種金属酸化物）、木材などが挙げられる。一般式（I）の化合物は、 $\text{A}$ の種類によるが界面活性剤及び帯電防止剤としての機能を付与できる。

【0026】

【発明の効果】本発明の一般式（I）の化合物は、シリカカップリング剤として有用であり、ガラス、金属、石材、無機材料（ $\text{Tl}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zr}$ などの各種金属酸化物）、木材等の表面処理剤として好適に使用できる。

【0027】一般式（II）の化合物は、一般式（I）の化合物の製造中間体として、および重合性を有する界面活性剤として有用である。

【0028】

【実施例】以下、本発明を製造例、実施例を用いてより詳細に説明する。

製造例1

1モルホリノー3ペルフルオロブチル-2プロパンノール（M<sub>0</sub>4FOH）の合成  
3ペルフルオロブチル-1,2エポキシプロパン5.00g（18.1mmol）とモルホリン11.0g（126mmol）を5時間加熱還流し、反応させた。未反応物を減圧除去し、減圧蒸留により目的物を得

た（沸点=60~62°C/16Pa；收率93.1%）。

【0029】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMRの各データを図1、2に示す。

#### 製造例2

1-モルホリノ-3-ペルフルオロヘキシル-2-プロパノール(Mo6FOH)の合成

3-ペルフルオロブチル-1, 2-エポキシプロパンに代えて3-ペルフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパンを用いた他は製造例1と同様にしてMo6FOHを得た。

【0030】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMRの各データを図3、4に示す。

#### 製造例3

1-モルホリノ-3-ペルフルオロオクチル-2-プロパノール(Mo8FOH)の合成

3-ペルフルオロブチル-1, 2-エポキシプロパンに代えて3-ペルフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパンを用いた他は製造例1と同様にしてMo8FOHを得た。

【0031】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMRの各データを図5、6に示す。

#### 実施例1

3'-(1-モルホリノ-3-ペルフルオロブチル-2-プロポキシ)プロパン(Mo4FA)の合成

ヘキサンで3回洗浄してオイルを除いたNaOH(5g(20.8mmol))のTHF懸濁液に、製造例1で得たMo4FOH(9.70g(26.7mmol))を滴下し、64°Cで24時間加熱還流して反応させた。反応終了後、さらにアリルプロミド(3.88g(32.0mmol))を滴下し、24時間加熱還流して反応させた。窒素下濾過によりNaBrを除去後、溶媒であるTHFを減圧除去し、目的物を減圧蒸留により得た（沸点=50~55°C/18Pa）。

【0032】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのデータを図7に示す。

#### 実施例2

3'-(1-モルホリノ-3-ペルフルオロヘキシル-2-プロポキシ)プロパン(Mo6FA)の合成

製造例1で得たMo4FOHに代えて製造例2で得たMo6FOHを用いた他は実施例1と同様にしてMo6FAを得た。

【0033】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのデータを図8に示す。

#### 実施例3

3'-(1-モルホリノ-3-ペルフルオロオクチル-2-プロポキシ)プロパン(Mo8FA)の合成

製造例1で得たMo4FOHに代えて製造例3で得たMo8FOHを用いた他は実施例1と同様にしてMo8FAを得た。

【0034】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのデータを図9に示す。

#### 実施例4

3'-(1-モルホリノ-3-ペルフルオロブチル-2-プロポキシ)プロピルトリメトキシラン(Mo4F3SM)の合成

実施例1で得たMo4FA(3.25g(8.06mmol))と触媒である0.1M塩化白金酸/THF溶液(0.2ml)をヘキサン(1.5ml)に分散させ、トリメトキシラン(1.17g(9.67mmol))を滴下した。70°Cで48時間加熱還流して反応させ、溶媒であるヘキサンと未反応物を減圧除去し、目的物を減圧蒸留により得た。

【0035】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのデータを図10に示す。

#### 実施例5

3'-(1-モルホリノ-3-ペルフルオロヘキシル-2-プロポキシ)プロピルトリメトキシラン(Mo6F3SM)の合成

実施例1で得たMo4FAに代えて実施例2で得たMo6FAを用いた他は実施例4と同様にしてMo6F3SMを得た。

【0036】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのデータを図11に示す。

#### 実施例6

3'-(1-モルホリノ-3-ペルフルオロオクチル-2-プロポキシ)プロピルトリメトキシラン(Mo8F3SM)の合成

実施例1で得たMo4FAに代えて実施例3で得たMo8FAを用いた他は実施例4と同様にしてMo8F3SMを得た。

【0037】得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのデータを図12に示す。

#### 試験例1

実施例4~6で得たMo4F3SM、Mo6F3SM、Mo8F3SMの特性を評価するため、ガラスプレートの表面の改質を行い、水の接触角を測定した。ガラスプレートの前処理としてクロム酸混液中、80°Cで40分間加熱攪拌し、水、メタノールの順で洗浄した。この前処理ガラスプレートの水に対する接触角は35.1度であった。

【0038】改質方法として、以下の（方法A）～（方法C）の3種類の方法を用いた。

（方法A）：Mo4F3SM、Mo6F3SMまたはMo8F3SMの30mmolメタノール溶液を調製し、これに前処理ガラスプレートを入れ、2時間加熱還流して表面改質を行った。改質後のガラスプレートはメタノールで洗浄した。

（方法B）：Mo4F3SM、Mo6F3SMまたはMo8F3SMの30mmolメタノール溶液を調製し、これに

前処理ガラスプレートを2時間浸漬して表面改質を行った。改質後のガラスプレートはメタノールで洗浄し、50°Cで乾燥した。

(方法C) : Mo 4 F 3 SM, Mo 6 F 3 SMまたはMo 8 F 3 SMの30mmolメタノール溶液を調製し、これに3vol%の水を加え、2時間攪拌した。この溶液に前処理ガラスプレートを2時間浸漬して表面改質を行った。改質後のガラスプレートはメタノールで洗浄し、50°Cで乾燥した。

【0039】(方法A)～(方法C)で得られた各改質ガラスプレートについて水に対する接触角を測定した。結果を表1に示す。

[表1]

	接 触 角		
	方法(A)	方法(B)	方法(C)
Mo 4 F 3 SM	82.4±7	87.3±2	93.5±1
Mo 6 F 3 SM	85.5±7	99.3±2	96.2±1
Mo 8 F 3 SM	88.0±7	101.0±2	106.5±1

改質ガラスプレートについての1H-NMR結果を調べるために、各改質ガラスプレートを24時間水に浸漬し、キムワイプで軽く水を拭い風乾後、接触角を測定した。結果を表2に示す。

[表2]

	接 触 角		
	方法(A)	方法(B)	方法(C)
Mo 4 F 3 SM	82.4±7	84.4±2	87.7±1
Mo 6 F 3 SM	85.5±7	86.9±2	93.2±1
Mo 8 F 3 SM	88.0±7	87.5±2	98.3±1

(方法A)で得た改質ガラスプレートの接触角の測定値は、48時間水に浸漬後も範囲内の値であった。また、

(方法B)、(方法C)で得た改質ガラスプレートを、シリカゲルを乾燥剤に用いたデシケーター中に24時間乾燥させた後に接触角を測定すると、表1に範囲内の値に戻り、再現性が見られた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】Mo 4 FOHの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

【図2】Mo 4 FOHの<sup>19</sup>F-NMRのチャートを示す。

【図3】Mo 6 FOHの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

【図4】Mo 6 FOHの<sup>19</sup>F-NMRのチャートを示す。

【図5】Mo 8 FOHの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

【図6】Mo 8 FOHの<sup>19</sup>F-NMRのチャートを示す。

【図7】Mo 4 FAの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

【図8】Mo 6 FAの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

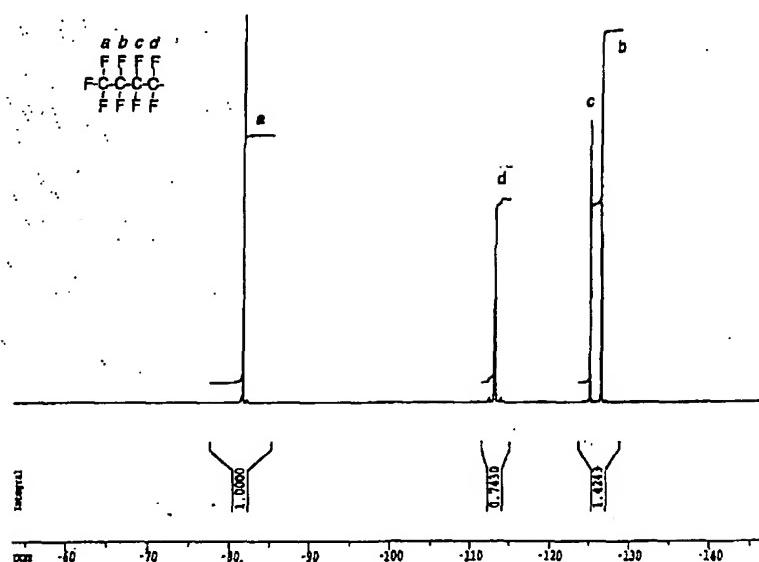
【図9】Mo 8 FAの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

【図10】Mo 4 F 3 SMの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

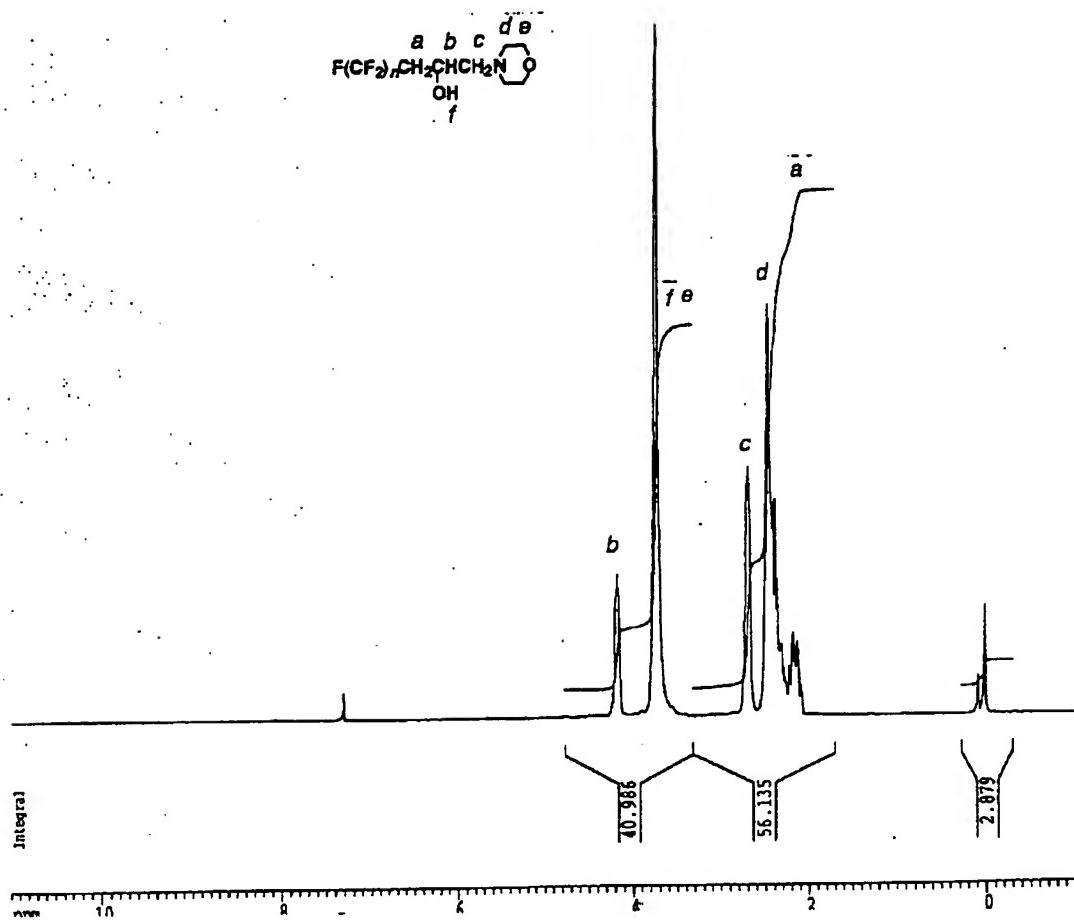
【図11】Mo 6 F 3 SMの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

【図12】Mo 8 F 3 SMの<sup>1</sup>H-NMRのチャートを示す。

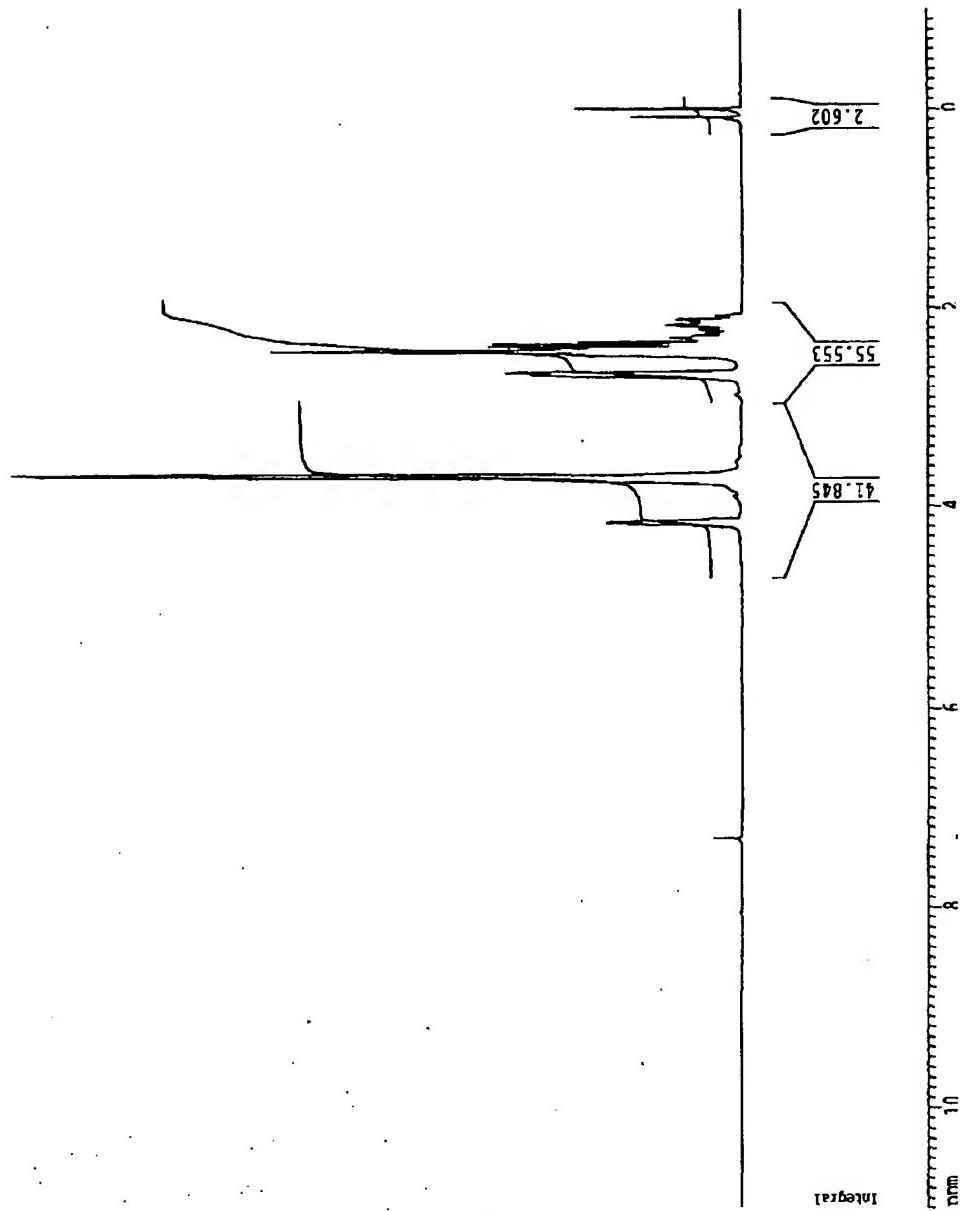
【図2】



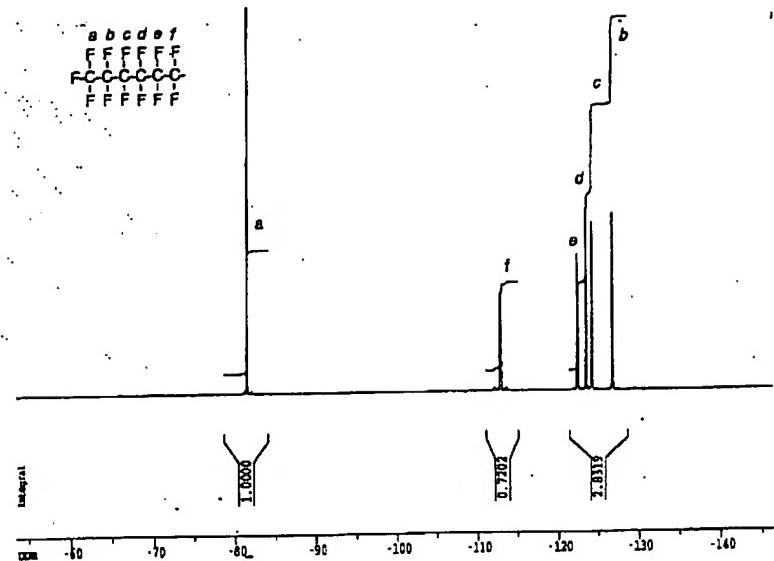
【図1】



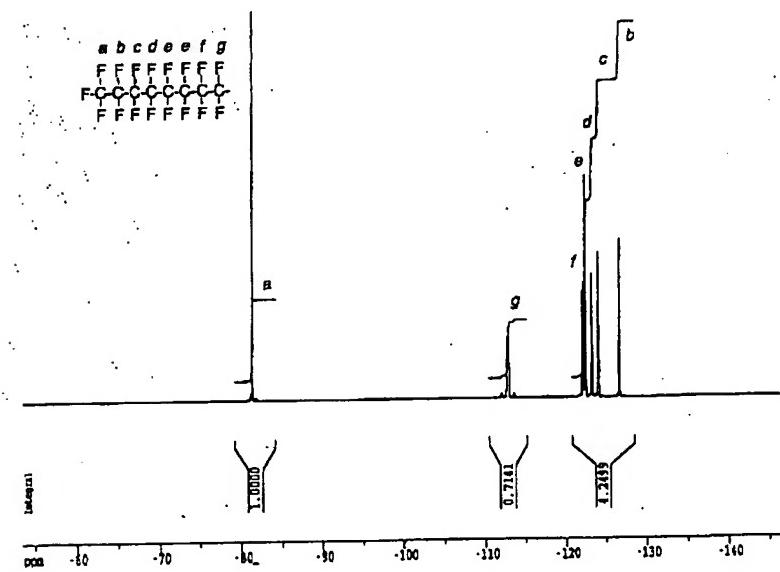
【図3】



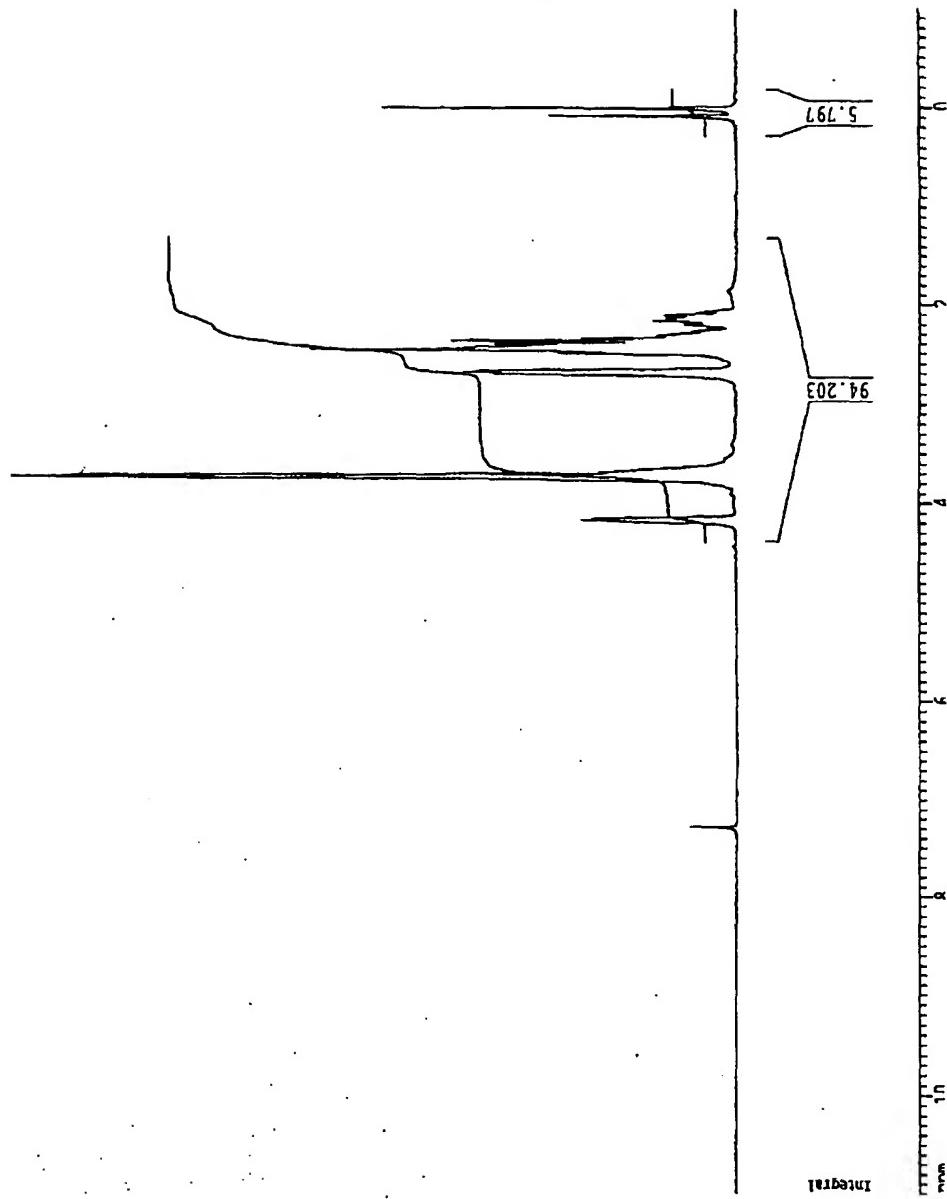
【図4】



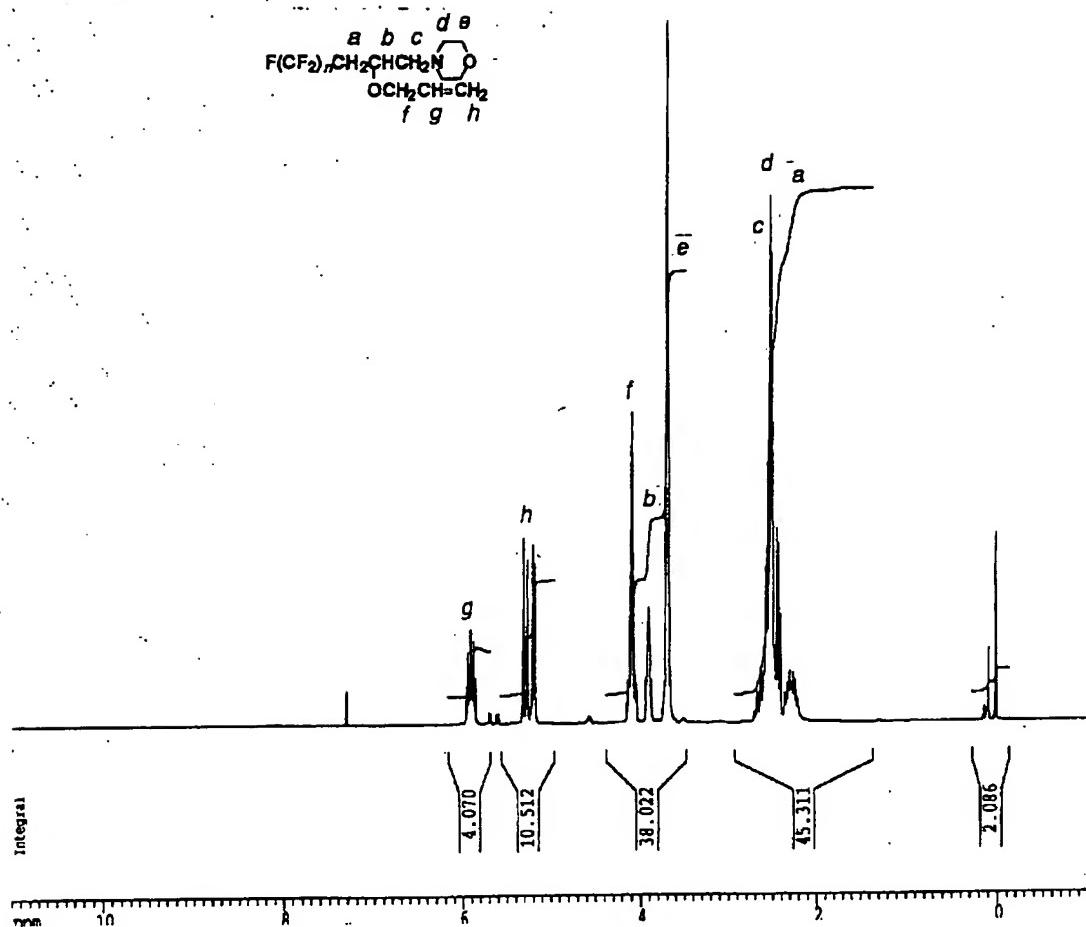
【図6】



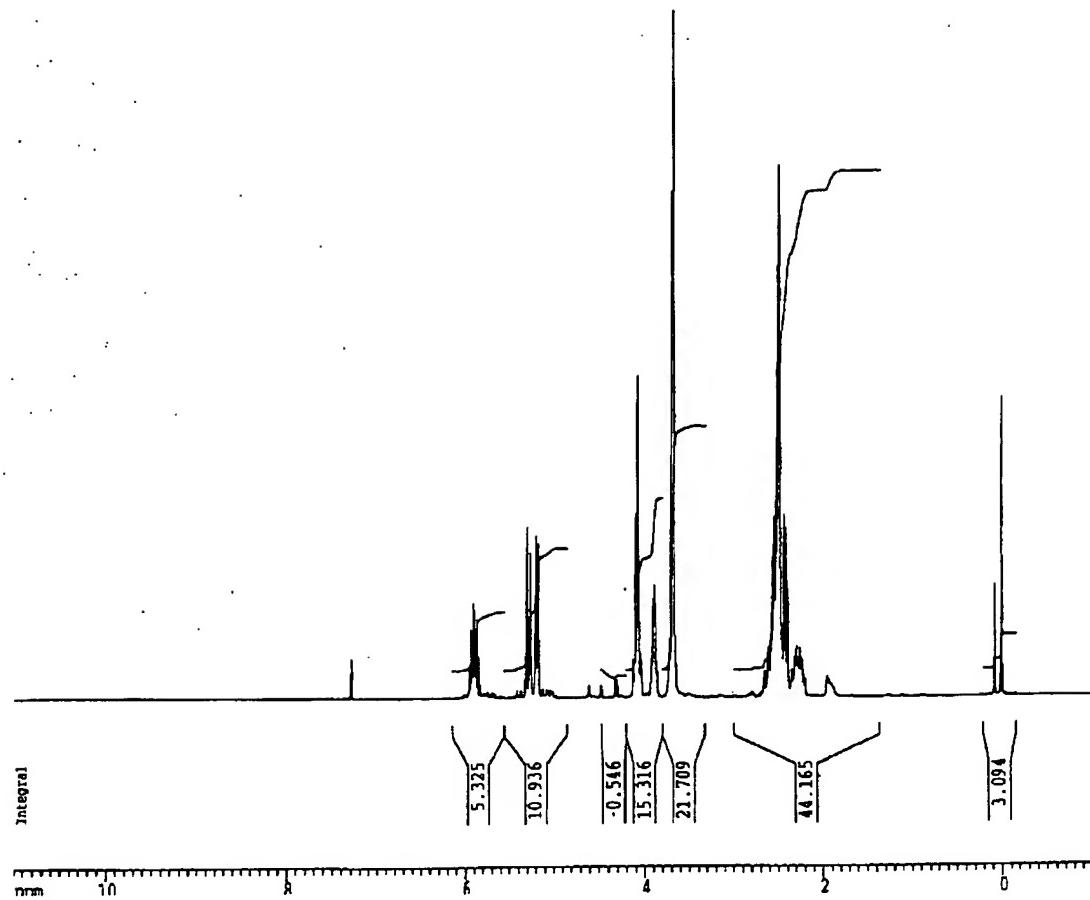
[図5]



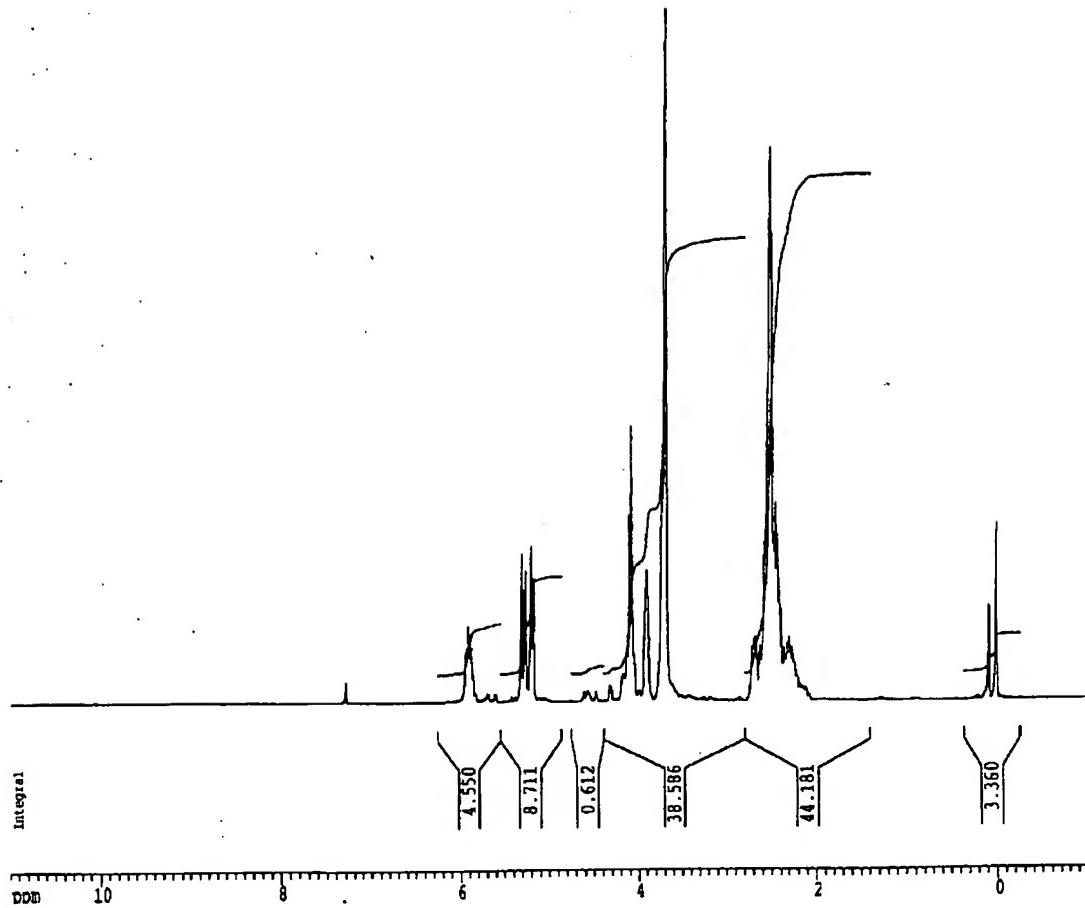
【図7】



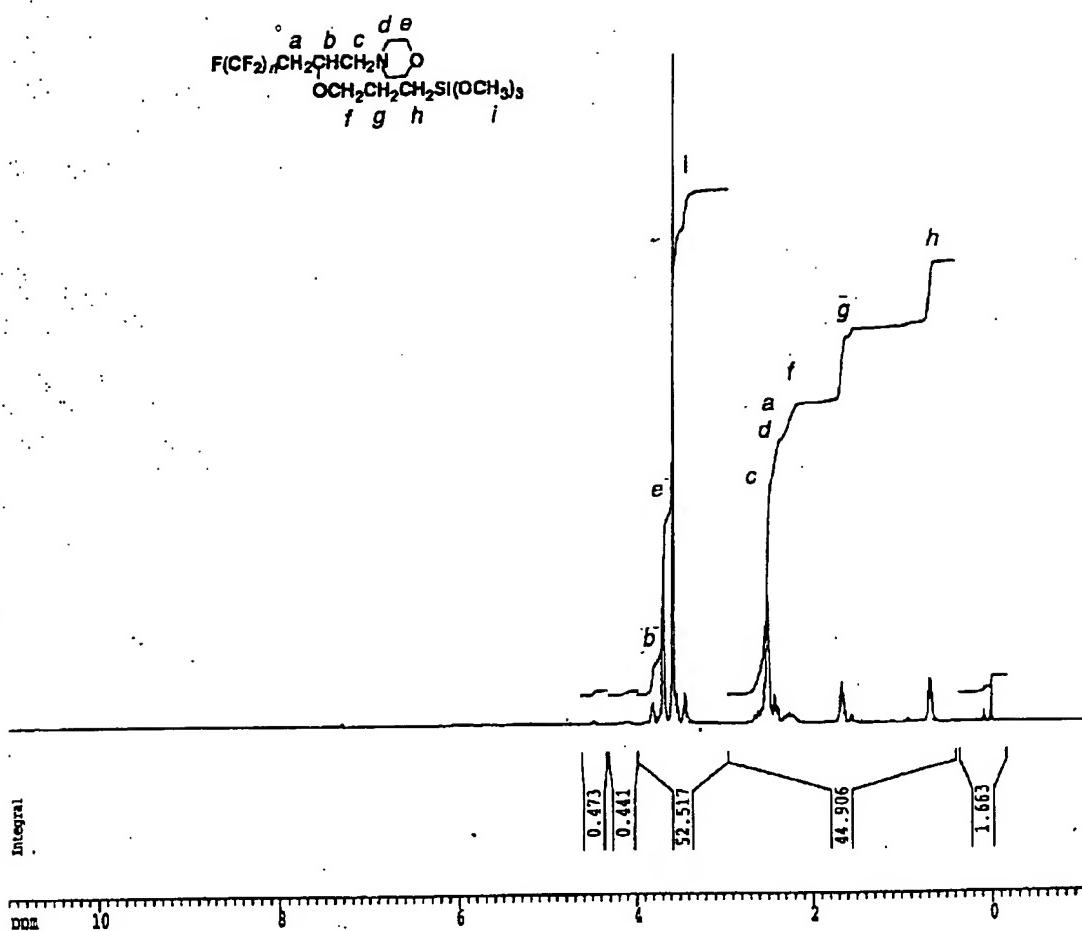
【図8】



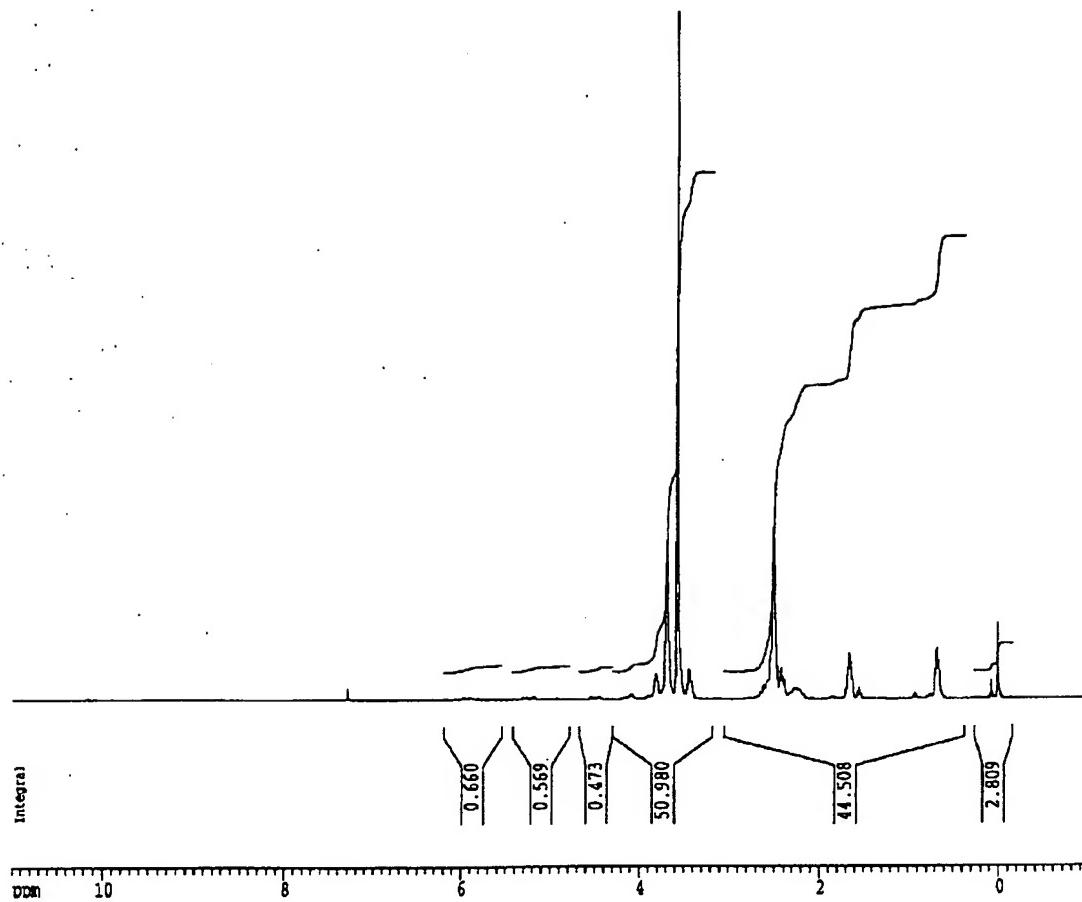
【图9】



【図10】



【図11】



【図12】

